

ESTC



REC'D 14 JUL 1999
WIPO PCT

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 11 JUIN 1999

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

DOCUMENT DE PRIORITE

PRESENTE OU TRANSMIS
CONFORMEMENT A LA REGLE
17.1.a) OU b)

Martine PLANCHE



REQUÊTE EN DÉLIVRANCE

26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

Confirmation d'un dépôt par télécopie ☐

Cet imprimé est à remplir à l'encre noire en lettres capitales

Réservé à l'INPI

DATE DE REMISE DES PIÈCES **25 JUIN 1998**
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL **98 08258 -**
DÉPARTEMENT DE DÉPÔT **LY**
DATE DE DÉPÔT **25/6/98**

2 DEMANDE Nature du titre de propriété industrielle
☒ brevet d'invention ☐ demande divisionnaire
☐ certificat d'utilité ☐ transformation d'une demande de brevet européen
Établissement du rapport de recherche ☐ différé ☒ immédiat
Le demandeur, personne physique, requiert le paiement échelonné de la redevance ☐ oui ☒ non
Titre de l'invention (200 caractères maximum)

1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE
À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE
Noël VIGNALLY
RHODIA SERVICES
Direction de la Propriété Industrielle
C.R.I.T. - CARRIERES
B.P. 62
* 69192 SAINT-FONS CEDEX
n° du pouvoir permanent références du correspondant *
PG 07046 R 98088
date 04 72 93 67 19

PROCEDE DE VAPORISATION D'AMINONITRILE

3 DEMANDEUR (S) n° SIREN code APE-NAF
Nom et prénoms (souligner le nom patronymique) ou dénomination
RHODIA FIBER AND RESIN INTERMEDIATES
Nationalité (s) **FRANCAISE**
Adresse (s) complète (s)
25, quai Paul Doumer
92408 COURBEVOIE CEDEX

Forme juridique
Société par actions simplifiée

Pays
FRANCE

En cas d'insuffisance de place, poursuivre sur papier libre ☐
4 INVENTEUR (S) Les inventeurs sont les demandeurs ☐ oui ☒ non Si la réponse est non, fournir une désignation séparée

5 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES ☐ requise pour la 1ère fois ☐ requise antérieurement au dépôt : joindre copie de la décision d'admission

6 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE
pays d'origine numéro date de dépôt nature de la demande

7 DIVISIONS antérieures à la présente demande n° date n° date

8 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE
(nom et qualité du signataire - n° d'inscription)
Noël VIGNALLY
SIGNATURE DU PRÉPOSÉ À LA RÉCEPTION
A. CHAPELAN
SIGNATURE APRÈS ENREGISTREMENT DE LA DEMANDE À L'INPI

Division Administrative des Br vets

DÉSIGNATION DE L'INVENTEUR

(si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

N° d'enregistrement national

98 08258

Titre de l'invention : R 98088

PROCEDE DE VAPORISATION D'AMINONITRILE

Le (s) soussigné (s)

RHODIA FIBER AND RESIN INTERMEDIATES

désigne (nt) en tant qu'inventeur (s) (indiquer nom, prénoms, adresse et souligner le nom patronymique) :

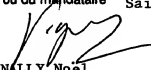
BOCQUENET Gérard
17 Le Verger Sud
F-69360 COMMUNAY

CHIARELLI Henri
Lotissement Vialarzeu
Rue du 30 Mai 1944
F-69360 COMMUNAY

LECONTE Philippe
43, rue Sainte-Beuve
F-69330 MEYZIEU

NOTA : A titre exceptionnel, le nom de l'inventeur peut être suivi de celui de la société à laquelle il appartient (société d'appartenance) lorsque celle-ci est différente de la société déposante ou titulaire.

Date et signature (s) du (des) demandeur (s) ou du mandataire Saint-Fons le 28 juillet 1988


VIGNALLY Noël

PROCEDE DE VAPORISATION D'AMINONITRILE

La présent invention concerne la vaporisation d'aminonitrile et d'eau dans des conditions limitant ou éliminant la formation de sous-produits lourds notamment d'oligomères d'acide amino-carboxylique.

La réaction entre un aminonitrile et l'eau conduit à la formation de lactame, en particulier du caprolactame dans le cas de la mise en oeuvre d'amino-6 capronitrile.

Cette réaction peut être réalisée en phase liquide à chaud et sous une pression élevée. Elle peut également être effectuée en phase vapeur. Pour ce deuxième mode de réalisation, il est donc nécessaire de transformer l'aminonitrile et l'eau à l'état de vapeur. A titre d'exemples de réalisation d'hydrolyse d'aminonitrile en phase vapeur, on peut se référer notamment au brevet EP-A-0 659 741 et à la demande internationale WO-A-96/22974.

Le choix du mode de vaporisation de l'aminonitrile et de l'eau n'est pas trivial. En effet, il peut être envisagé de réaliser un mélange liquide eau/aminonitrile, puis de chauffer ce mélange à une température suffisante pour vaporiser les deux constituants. On observe alors la formation de composés lourds à fonction amide ou acide carboxylique salifiée (oligomères). Ces composés sont susceptibles de se fixer au moins en partie sur le catalyseur et ainsi de diminuer sa durée de vie. D'autre part, ils se déposent dans l'appareillage et l'encrassent. Cela nécessite le nettoyage périodique dudit appareillage, donc l'arrêt de l'installation de manière relativement fréquente, avec toutes les conséquences économiques que l'on imagine.

Une autre technique envisageable serait de vaporiser séparément les flux d'aminonitrile et d'eau. Il a été constaté par la Demanderesse qu'aux températures nécessaires pour vaporiser l'aminonitrile, celui-ci se dégrade en proportions non négligeables, pour donner un composé de type amidine ou polyamidine (condensation de plusieurs molécules d'aminonitrile avec élimination d'ammoniac).

Pour éviter ces différents inconvénients, il a maintenant été trouvé un procédé de vaporisation d'aminonitrile et d'eau, caractérisé en ce que l'eau à l'état de vapeur sert de gaz vecteur pour cette vaporisation.

La dégradation de l'aminonitrile dépend de la température d'évaporation et du temps de séjour du liquide pendant son évaporation. Ainsi dans le procédé de l'invention, le temps de séjour du liquide est minimisé par la technologie de l'évaporateur, et l'eau à l'état de vapeur diminue la pression partielle de l'aminonitrile, ce qui abaisse sa température d'évaporation.

Le rapport molaire eau/aminonitrile peut varier très largement dans le procédé de l'invention. Il dépend essentiellement du procédé d'hydrolyse cyclisante dans lequel les réactifs seront engagés. Ce rapport molaire entre l'eau et l'aminonitrile engagés se situe

habituellement entre 0,5 à 100 et de préférence entre 1 et 20. La valeur supérieure de ce rapport n'est pas critique pour l'invention, mais des rapports plus élevés n'ont guère d'intérêt pour la réaction d'hydrolyse, pour des questions économiques.

De manière générale, la vapeur d'eau sera à une température de 120°C à 600°C et de préférence de 200°C à 550°C.

L'aminonitrile sera généralement mis en oeuvre à une température de 20°C à 300°C. De préférence, cette température sera de 100°C à 250°C.

Le mélange aminonitrile/vapeur d'eau est porté rapidement dans un échangeur thermique, à une température où la vaporisation du mélange est totale.

Cette température peut être le cas échéant celle à laquelle sera réalisée la réaction entre l'aminonitrile et l'eau. Une telle température de réaction se situe habituellement entre 200°C et 450°C et de préférence entre 250°C et 400°C.

La pression absolue à laquelle est réalisée la vaporisation de l'aminonitrile est généralement de 1 à 3 bar.

L'aminonitrile utilisé dans le procédé de l'invention est plus particulièrement un aminonitrile aliphatique, linéaire ou ramifié, ayant de 3 à 12 atomes de carbone.

A titre d'exemples, on peut citer plus particulièrement les aminonitriles aliphatiques provenant de l'hydrogénation en fonction amine primaire d'une des deux fonctions nitriles des dinitriles tels que l'adiponitrile, le méthylglutaronitrile, l'éthylsuccinonitrile, le diméthylsuccinonitrile, le malononitrile, le succinonitrile, le glutaronitrile, le dodécanedinitrile.

L'aminonitrile le plus important est l'amino-6 capronitrile dont l'hydrolyse cyclisante conduit au caprolactame, dont la polymérisation fournit le polyamide 6.

Par commodité, dans ce qui suit, on pourra se référer plus particulièrement à l'amino-6 capronitrile (ou ACN).

La mise en oeuvre du procédé est réalisée à l'aide d'un système sans rétention de liquide.

Les technologies qui peuvent être retenues pour limiter le temps de séjour du produit en phase liquide pendant l'évaporation sont de deux types :

- évaporation en film de l'aminonitrile sur une surface chauffée,
- évaporation d'un brouillard d'aminonitrile au moins partiellement liquide dans la vapeur d'eau surchauffée; dans ce cas les contacts liquide/paroi chaude sont remplacés par un contact gaz/gouttes de liquide.

Dans le cas d'une évaporation en film sur une surface chauffée, la chaleur nécessaire à l'évaporation est amenée d'une part par la chaleur sensible de la vapeur et de l'aminonitrile et d'autre part par transfert de chaleur au travers de la surface d'évaporation. L'évaporateur est du type évaporateur à film tombant.

La distribution du liquide sur les tubes de l'évaporateur peut se faire selon les systèmes de distribution généralement utilisés dans ce type de technologie :

- alimentation de l'aminonitrile au moins partiellement liquide sur la plaque tubulaire, puis distribution de cet aminonitrile dans chaque tube,
- 5 - distribution de l'aminonitrile au moins partiellement liquide dans chaque tube par pulvérisation en brouillard de ce dernier au dessus de la plaque tubulaire ; cette technologie présente par rapport à la précédente l'avantage de diminuer encore le temps de séjour en phase liquide à haute température ; la pulvérisation du liquide peut se faire par l'intermédiaire d'une buse alimentée par le liquide uniquement ou mieux par
- 10 une buse alimentée simultanément par le liquide et la vapeur d'eau.

Dans le cas d'une évaporation en brouillard par contact gaz/gouttes de liquide, la chaleur est totalement apportée par la chaleur sensible des deux constituants, l'aminonitrile au moins partiellement en phase liquide et l'eau en phase vapeur.

- La température de la vapeur d'eau et celle de l'aminonitrile au moins partiellement
- 15 liquide sont choisies de telle façon que le brouillard obtenu soit à une température égale ou supérieure au point de rosée du mélange eau/aminonitrile constituant ledit brouillard. Le point de rosée dépend bien évidemment du rapport eau/aminonitrile et est facilement déterminé pour le rapport choisi.

- Ainsi, à titre d'exemple, à pression atmosphérique, le point de rosée est de 180°C
- 20 pour un rapport molaire eau/aminonitrile (ACN) de 4, de 110°C pour un rapport molaire eau/ACN de 56, de 210°C pour un rapport eau/ACN de 1 et de 230°C pour l'ACN pur.

- Cette évaporation en brouillard par contact gaz/gouttes de liquide peut être monoétagée ou multiétagée. Dans le cas où l'évaporation est monoétagée,
- 25 la température de l'aminonitrile et de la vapeur d'eau sont telles que la vaporisation du liquide peut être totale ou partielle. Si l'évaporation est multiétagée, le flux d'aminonitrile, préchauffé à 230°C, par exemple, est subdivisé en plusieurs parties, trois ou quatre ; la première partie de ce liquide est mélangée à la vapeur d'eau surchauffée, à 300°C par exemple, de telle manière que la totalité du liquide se vaporise, la température du
- 30 mélange baissant simultanément aux environs du point de rosée du fait de la vaporisation. Le mélange à l'état vapeur est ensuite surchauffé, à 300°C par exemple, puis remélangé à la seconde partie du liquide qui se vaporise à son tour, le processus est répété autant de fois que nécessaire pour obtenir la vaporisation totale du liquide. Dans ce procédé, le brouillard de liquide est généré à chaque étage par des buses de
- 35 pulvérisation, le mélange étant ensuite réalisé dans un volume suffisant pour assurer la vaporisation totale du liquide.

Le système de vaporisation de l'aminonitrile sera choisi d préférence de telle façon que la durée de présence d'aminonitrile liquide dans ledit système, comprenant le préchauffage dudit aminonitrile, soit inférieur ou égal à une minute, préférentiellement inférieur ou égal à 5 secondes.

- 5 Les exemples qui suivent illustrent la présente invention.

EXEMPLE 1

200 g/h d' amino-6 capronitrile (ACN) préchauffé à 230°C et 129 g/h de vapeur d'eau à 300°C sont injectés au travers d'une buse de 1 mm.

- 10 Le brouillard ainsi formé est vaporisé, puis surchauffé à 300°C à l'aide d'un échangeur, avant d'alimenter un réacteur d'hydrolyse contenant 162 g d'alumine, ledit réacteur étant maintenu à 300°C.

Sur plus de 400 h de fonctionnement, aucun encrassement du réacteur, ni aucune diminution de l'activité catalytique (mesurée par le taux de transformation de l'ACN à débit constant égal à 99 %) n'ont été constatés.

15

ESSAI COMPARATIF 1

329 g/h d'un mélange ACN/eau à 61 % en poids d'ACN sont alimentés dans un évaporateur de 200 ml chauffé à 300°C.

- 20 Le mélange gazeux sortant de l'évaporateur est envoyé dans un réacteur d'hydrolyse contenant 162 g d'alumine, ledit réacteur étant maintenu à 300°C.

L'essai est arrêté après 172 h de fonctionnement. Pendant cette période, le taux de transformation de l'ACN est passé de 99 % à 95 %.

- 25 Après démontage de l'appareillage, on constate la présence d'un solide (polyamide 6) à l'intérieur de l'évaporateur, ainsi qu'à l'entrée du réacteur d'hydrolyse (25 % de la hauteur du contenu dudit réacteur sont pris en masse).

REVENDECATIONS

1 - Procédé de vaporisation d'aminonitrile et d'eau, caractérisé en ce que l'eau à l'état de vapeur sert de gaz vecteur pour la vaporisation.

5

2 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la vapeur d'eau est mise en oeuvre à une température de 120°C à 600°C et de préférence de 200°C à 550°C.

10

3 - Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que l'aminonitrile est mis en oeuvre à une température de 20°C à 300°C et de préférence de 100°C à 250°C.

15

4 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 3 caractérisé en ce que le mélange d'aminonitrile dans la vapeur d'eau obtenu est porté rapidement dans un échangeur thermique, à une température où la vaporisation du mélange est totale.

20

5 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 4 caractérisé en ce que le mélange d'aminonitrile dans la vapeur d'eau obtenu est porté à la température de réaction entre l'aminonitrile et l'eau, de préférence à une température de 200°C à 450°C et plus préférentiellement de 250°C à 400°C.

25

6 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que l'aminonitrile est un aminonitrile aliphatique, linéaire ou ramifié, ayant de 3 à 12 atomes de carbone.

30

7 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que l'aminonitrile provient de l'hydrogénation en fonction amine primaire de l'une des deux fonctions nitriles d'un dinitrile choisi parmi l'adiponitrile, le méthylglutaronitrile, l'éthylsuccinonitrile, le diméthylsuccinonitrile, le malononitrile, le succinonitrile, le glutaronitrile, le dodécanedinitrile et est de préférence l' amino-6 capronitrile.

35

8 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que la vaporisation de l'aminonitrile est réalisée sous une pression absolue de 1 à 3 bar.

9 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé en ce qu'il est mis en oeuvre avec un système sans rétention de liquide.

10 - Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que l'on utilise l'une des technologies suivantes :

- évaporation en film de l'aminonitrile sur une surface chauffée, dans un évaporateur de type film tombant ;

- 5 - évaporation d'un brouillard d'aminonitrile au moins partiellement liquide dans la vapeur d'eau surchauffée.

11 - Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que la distribution de l'aminonitrile sur les tubes que comporte l'évaporateur à film tombant est effectuée par :

- 10 - alimentation de l'aminonitrile au moins partiellement liquide sur la plaque tubulaire, puis distribution de cet aminonitrile dans chaque tube,
 - distribution de l'aminonitrile au moins partiellement liquide dans chaque tube par pulvérisation en brouillard de ce dernier au dessus de la plaque tubulaire.

- 15 12 - Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que l'évaporation d'un brouillard d'aminonitrile au moins partiellement liquide dans la vapeur d'eau surchauffée est monoétagée ou multiétagée.

- 20 13 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 12, caractérisé en ce que le système de vaporisation de l'aminonitrile est choisi de telle façon que la durée de présence d'aminonitrile liquide dans ledit système soit inférieur ou égal à une minute, préférentiellement inférieur ou égal à 5 secondes.